

EDICT OF GOVERNMENT

In order to promote public education and public safety, equal justice for all, a better informed citizenry, the rule of law, world trade and world peace, this legal document is hereby made available on a noncommercial basis, as it is the right of all humans to know and speak the laws that govern them.

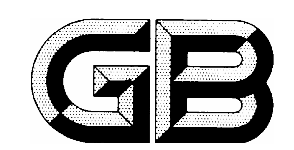
GB 24627 (2009) (Chinese): Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants



BLANK PAGE



ICS 11.040.30
C 36



中华人民共和国国家标准

GB ××××—××××

医疗器械和外科植入物用镍-钛形状记忆合金加工材

Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants

（报批稿）

××××-××-××发布 ××××-××-××实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目　　次

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

带格式的: 字体: (默认) 黑体, (中文) 黑体, 字体颜色: 自动设置

本标准等同采用 ASTM F 2063-05《医疗器械和外科植入物用镍-钛形状记忆合金加工材》(英文版)。

本标准与 ASTM F 2063-05 的主要差异为:

a) 将规范性引用文件中已转化为国家标准或行业标准的 ASTM 标准，用国家标准或行业标准代替;

b) 将规范性引用文件中的美国质量协会（ASQ）标准用行业标准代替;

c) 将国家标准推荐的力学和化学分析方法增加为附录 C（资料性附录）。

本标准的附录A、附录B和附录C为资料性附录。

本标准由国家食品药品监督管理局提出。

本标准由全国外科植入物和矫形器械标准化技术委员会（SAC/TC 110）归口。

本标准起草单位：有研亿金新材料股份有限公司；国家食品药品监督管理局天津医疗器械质量监督检验中心。

本标准主要起草人：冯景苏、缪卫东、王江波、冯昭伟、杨华；樊铂、孙惠丽、宋铎。

医疗器械和外科植入物用镍-钛形状记忆合金加工材

1 范围

1.1 本标准规定了用于制造医疗器械和外科植入物，名义成分（质量分数）为54.5%～57.0%镍的镍-钛记忆合金棒材、板材和管材的化学、物理、机械和冶金要求。
1.2 对于直径或厚度为6mm～130mm的轧制产品，本标准是指退火条件下的要求。
1.3 本标准中的数据采用国际单位制（SI）。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6394 金属平均晶粒度测定方法
YY/T 0287 医疗器械 质量管理体系 用于法规的要求（YY/T 0287—2003,ISO 13485:2003,IDT）
YY/T 0641 热分析法测量NiTi合金相变温度的标准方法
ASTM E 4 试验机负荷检验的标准实施规程
ASTM E 8 金属材料拉伸试验的试验方法
ASTM E 1019 钢和铁、镍、钴合金中碳、硫、氮和氧含量测定的试验方法
ASTM E 1097 直流等离子发射光谱分析指南
ASTM E 1172 波长色散X射线光谱仪的描述与规定的标准规程
ASTM E 1245 自动图象分析法测定金属的夹杂物或第二相要素含量的标准操作规程
ASTM E 1409 惰性气体熔融技术测定钛及钛合金中氧和氮含量的试验方法
ASTM E 1447 惰性气体熔融热传导法测定钛及钛合金中氢含量的试验方法
ASTM E 1479 电感耦合等离子发射光谱仪的描述与规定的标准规程
ASTM E 1941 难熔和活性金属及其合金中碳含量测定的试验方法
ASTM F 1710 用高分辨率辉光放电质谱法分析电子级钛中的痕量金属杂质的试验方法
ASTM F 2005 镍-钛形状记忆合金术语
ASTM F 2082 用弯曲和自由回复试验测定镍-钛形状记忆合金相变温度的试验方法

3 术语

3.1 描述合金物理和热性能的术语见ASTM F 2005。
3.2 还可参见ASTM E 4:一般术语。

4 产品分类

4.1 棒材：圆棒或其它截面（尺寸或形状特殊定制）的棒材。
4.2 板材：宽度≥5倍厚度的任何产品。
4.3 管材：空心圆柱形产品。

5 订货信息

按本标准询价或订货应包括以下信息：

a) 数量：重量、长度或件数；
b) 合金成分：以相变温度表示（见第 8 章）；
c) 形状：棒、板或管（见第 4 章）；
d) 状态（见 6.3 和 10.1）；
e) 机械性能：如果特殊条件下适用（见第 10 章）；
f) 表面状态（见 6.4）；
g) 适用的尺寸：包括直径、厚度、宽度和长度（精确长度、任意长度或给定长度的整数倍）或标识号；
h) 特殊检验：如终轧产品的化学分析；
i) 特殊要求（见第 11 章）。

6 制造

6.1 材料应由含镍和钛，无其它添加元素的铸锭制成。
6.2 材料应在真空或惰性气体中熔炼，以便控制冶金纯度和合金化学成分。
6.3 棒、板和管材产品，应按订货单的要求，以热加工或冷加工、退火或其它热处理状态交货。
6.4 表面状态可以是有氧化层、去氧化皮、酸洗、喷砂、机加工、打磨、机械抛光或电解抛光等处理过的。

7 化学成分

7.1 合金化学成分应符合表 1 的要求。除氢元素之外，表 1 中的元素均可从铸锭取样分析。氢元素应从终轧产品取样分析（见第 4 章），或以供应商和用户一致同意的方式取样分析。化学成分超出了表 1 给出的范围界限，供应商不应发货。

合金主成分和杂质元素含量要求见表1。表1中未列出的元素，本标准未做要求，可不分析。

表1 化学成分

元素	质量分数，%
镍（Ni）	54.5～57.0
碳（C）	≤0.050
钴（Co）	≤0.050
铜（Cu）	≤0.010
铬（Cr）	≤0.010
氢（H）	≤0.005
铁（Fe）	≤0.050
铌（Nb）	≤0.025
氮＋氧（N+O）	≤0.050
钛（Ti）	余量

带格式表格
带格式的：两端对齐，缩进：首行缩进： 2 字符
删除的内容： 碳（C）
带格式表格
删除的内容：≤0.050
删除的内容：铬（Cr）
删除的内容：≤0.010
带格式表格

7.2 分析方法—主成分应按 ASTM E 1097 规定的直流等离子光谱法，ASTM E 1479 规定的原子吸收电感耦合等离子光谱法，ASTM E 1172 规定的 X 射线光谱法、ASTM F 1710 规定的辉光放电质谱法或等效的方法分析；碳含量按 ASTM E 1019 或 ASTM E 1941 规定的方法测定；氢含量按 ASTM E 1447 规定的惰性气体熔融法或真空提取法测定；氮和氧含量按 ASTM E 1409 规定的惰性气体熔融法测定。

注：主成分也可按照YS/T 252.1的方法分析。

带格式的：字体颜色：自动设置

7.3 合金的钛含量用求差法确定，不需分析。

7.4　产品的最大分析允许差见表 2。产品的分析允许差并未放宽成分分析要求的尺度，但可以涵盖各实验室在化学成分测量上的差别。超出了表 1 中成分含量范围的材料，供应商不应发货。

表2　产品分析允许差 [1)]

元素	允许差，%（m/m）[2)]
碳（C）	0.002
钴（Co）	0.001
铜（Cu）	0.001
铬（Cr）	0.001
氢（H）	0.0005
铁（Fe）	0.01
镍（Ni）	±0.2
铌（Nb）	0.004
氮（N）	0.004
氧（O）	0.004

1) 产品分析允许差的确定以该种成分已被证实的分析能力为依据。

2) 对于不适于给出最小允许差的元素，只给出最大百分比。

8　相变温度

8.1　由于镍-钛形状记忆合金的镍、钛含量测量的精确度不能达到保证形状记忆或超弹性能的要求，必须使用热分析法或等效的热机械试验法测量合金的相变温度，根据相变温度保证合金成分。

8.2　合金成分应以定货单要求的相变温度参数来规定。相变温度参数应是下列参数之一：M_f、M_p、M_s、A_s、A_p、A_f，其定义见 ASTM F 2005，并按 YY/T 0641、ASTM F 2082 或其他适用的热机械试验方法来检测。

8.3　用 YY/T 0641 规定的热分析法测量相变温度时，As 点的测量值应在所购产品加工温度的±10℃内，或是在供货商和用户协商确定的范围内。

8.4　相变温度参数一般在加工产品的退火态下测定（正如 ASTM F 2005 中定义）。合金在其它状态下的相变温度的检测可视为特殊要求。

9　冶金结构

9.1　显微结构

根据GB/T 6394的试验方法进行检验，产品的平均晶粒度（G）应不粗于4级。

9.2　显微清洁度

对于所有轧制产品，疏松和非金属夹杂（如$Ti_4Ni_2O_x$和TiC）颗粒的最大允许尺寸为39.0μm。放大400×～500×观察，在任何视野内，疏松和非金属夹杂应在2.8%以下（面积百分比）。疏松和非金属夹杂的评价应在轧制产品直径、厚度、宽度、高度、壁厚等方向上的6.3mm～94.0mm截面上进行。检验应采用ASTM E 1245的方法,或其它等效方法，使用平行于加工方向的轴向样品进行。供货商和买方应就样品数量、取样位置、样品制备、观察视野的数量和检验技术进行协商确定。

10　机械性能要求

10.1　取自成品的样品，经退火即材料经过不低于 800℃、不少于 15 分钟加热，然后用水淬、气体淬火或空气冷却的快速冷却方式处理，其机械性能应符合表 3 的要求。

表3 退火态机械性能

直径或两平行表面间距，mm	抗拉强度，R_m，MPa	延伸率，A，测量长度 50mm 或 4D %
≤50	≥551	≥15
＞50	≥551	≥10
注;试验环境 20.0℃～24.0℃。4D 指直径的 4 倍。		

10.2 为使产品具有供货商和买方一致认可的较高的极限抗拉强度和较低的延伸率，或其他物理和机械性能，材料可以按冷加工态或热处理态订货。

10.3 对于直径或厚度大于 50mm 的产品，可将其轧制成板材或带材后再取样。对于直径或厚度小于或等于 50mm 的产品，应从产品上取样。

10.4 拉伸性能检验应在与样品最终加工方向一致的轴向上进行，宽板产品的横向拉伸性能应按用户与供货商协商的方法检验。

10.5 拉伸试验应按 ASTM E 8 的规定进行，使用适合于被测产品尺寸的标准长度样品，拉伸性能应满足表 3 的要求。

10.6 其他特殊机械性能试验应在订货单中规定。

11 特殊要求

11.1 尺寸公差和椭圆度公差应在订货单中规定。

11.2 根据产品形状、取样位置或热处理而提出的特殊相变温度的要求应在订货单中规定。

11.3 表面粗糙度应在订货单中规定。

12 证书

供货商在发货时应提供材料按照本标准制造和检验的证书。证书应包括用户与供货商商定的化学成分、相变温度、冶金结构、冶金结构分析的说明和机械性能的试验结果汇总（见第7、8、9和10章）。

13 质量控制程序

供货商应保持一定的质量控制程序，例如符合YY/T 0287的要求。

14 关键词

心脏器械；金属；NiTi；TiNi；镍钛记忆合金；镍-钛合金；钛-镍合金；正畸医疗器械；血管器械；形状记忆合金；支架；超弹性合金，外科植入物。

附 录 A
（资料性附录）
原理阐述

A.1 本标准涉及用于制造医疗器械和外科植入物，名义成分（质量分数）54.5%～57.0%镍的镍-钛合金加工材的化学、物理、热机械和冶金特性。

A.2 用户根据医疗器械的设计和使用要求选择形状记忆合金的相变温度和机械性能。

A.3 热-机械加工过程（尤其是冷加工和热处理）影响镍-钛形状记忆合金的相变温度和其它物理、机械性能。8.4 和 10.1 中规定的退火状态仅指试验样品，成品通常以冷加工态或冷加工加热处理态交货。

A.4 热-机械处理和化学处理能够影响铸锭的化学分析结果。例如，酸洗会导致氢含量增加。因此，规定在终轧产品上取样分析氢含量（见 7.2）。

A.5 本标准涉及的镍-钛合金，通常被称为镍钛记忆合金。它不是一种单一的合金，而是一族用相变温度标示的合金，相变温度是在规定的热-机械处理过程之后，在控制条件下测量的。

A.6 相变温度一致性是指某一实验室按照YY/T 0641 的试验方法对某一成分合金测得的A_s范围。

A.7 元素碳、钴、铜、氢、铁、铌和氧是合金中的残留元素（见表 1）。为了确保形状记忆合金具有好的物理和机械性能，这些残留元素被控制在规定的范围内。产品的分析允许差范围是依据已证明的对这些元素含量的分析能力确定的。

附 录 B
（资料性附录）
生物相容性

本标准涉及的材料成分从 1972 年以来已经成功地应用于人体植入物，并显示了自身良好的生物学反应特性水平。参考文献如下：

［1］Castleman, L. S., et al., “Biocompatibility of Nitinol Alloy as an Implant Material,” *J. Biomedical Materials Research*, Vol 10,1976, pp. 695-731.

［2］Ryhanen, J., et al., “Biocompatability of Nickel Titanium Shape Memory Metal and its Corrosion Behavior in Human Cell Cultures,” *J. Biomedical Matericals Research*, Vol. 35, 1997, pp. 451-457.

［3］Trigwell,S.and Selvaduray,G., “Effects of Surface Finish on the Corrosion of NiTi Alloy for Biomedical Applications,” *SMST-97 Proceedings of the Second International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*,Pelton, A etal.,(eds.), SMST, Santa Clara, CA, 1997, pp. 383-388.

［4］Wever,D.J.,et al., “Cytotoxic,Allergic and Genotoxic Activity of a Nickel-Titanium Alloy,” *Biomateials*,Vol.18,No.16,1997,pp.1115-1120.

［5］Trepanier, C. et al., “Effect of the Modification of the Oxide Layer on NiTi Stent Corrosion Resistance,” *J. Biomedical Materials Research*，Vol.43,1998,pp.433-440.

［6］Ryhanen,J., “Biocompatibility of Nitinol,”*Minimally Invasive Therapy and Allied Technology*,Vol.9,No.2,2000,pp.99-105.

［7］Venugopalan,R.and Trepanier,C., “Assessing the Corrosion Behavior of Nitinol for Minimally Invasive Device Design,” *Minimally Invasive Therapy and Allied Technology,Vol.9,No.2,20*00,pp.67-73.

［8］Thierry,B.,et al., “Nitinol versus Stainless Steel Stents: Acute Thrombogenicity Study in an Ex-Vivo Porcine Model,” *Biomaterials*, Vol.23,2002,pp.2997-3005.

［9］Zhu,L., et al., “ Oxidation of Nitinol and its Effect on Corrosion Resistance,” S.Shrivastava, Proceedings from the Materials&Processes for Medical Devices Conference, 8-10 Sept. 2003, Anaheim, CA,ASM International, 2004,pp.156-161.

目前已知的外科植入材料中还没有一种被证明对人体完全无毒副作用。但是本标准所涉及的材料在长期临床应用中表明，如果应用适当，其预期的生物学反应水平是可接受的。

附录C
（资料性附录）
国家标准推荐的力学和化学分析方法

GB/T 228　金属材料 室温拉伸试验方法
GB/T 4698.7　海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测定氮量
GB/T 4698.14　海绵钛、钛和钛合金化学分析方法 库仑法测定碳量
GB/T 4698.15　海绵钛、钛和钛合金化学分析方法 真空加热气相色谱法测定氢量
GB/T 4698.16　海绵钛、钛和钛合金化学分析方法 惰气熔融库仑法测定氧量